

11 صفحات

مادة الكيمياء

الأستاذ أيوب مرضي

الجزء الثاني:  
التحولات غير الكلية لمجموعة كيميائيةمستوى الثانية بكالوريا شعبة العلوم التجريبية - ع ر  
الثانوية التأهيلية .....

التحولات المقرونة بالتفاعلات حمض - قاعدة في محلول مائي

الدرس الخامس

Transformations associées aux réactions acide – base en solution aqueuse

I. التحلل البروتوني الذاتي للماء .autoprotolyse.1. تعريف:2. نسبة التقدم النهائي للتحلل البروتوني الذاتي للماء:أ. نشاط تجريبي 1:نقبل أنه عند  $25^{\circ}\text{C}$ ، يساوي pH الماء الخالص 7، و أن كتلته الحجمية هي  $\rho_{\text{eau}} = 1000\text{g/L}$ .

(1) أحسب كمية المادة البدئية للتر واحد من الماء.

(2) أنشئ الجدول الوصفي لتفاعل التحلل البروتوني الذاتي للماء.

كميات المادة بالمول (mol)	معادلة التفاعل	
	التقدم	الحالة
	0	البدئية
	x	الوسطية
	$X_{\text{éq}}$	التوازن

(3) حدد قيمة التقدم الأقصى  $X_{\text{max}}$ .(4) حدد قيمة التقدم عند التوازن  $X_{\text{éq}}$ .(5) أحسب نسبة التقدم النهائي  $\tau$ .

ب. خلاصة:

3. الجداء الأيوني للماء:

ملحوظات:

4. المحاليل الحمضية و القاعدية و المحايدة:  
أ. المحاليل الحمضية:

ب. المحاليل القاعدية:

ج. المحاليل المحايدة:

يمكن أن نلخص ما سبق في سلم pH المحاليل المائية المحصور بين 0.0 و 14.0 عند درجة الحرارة  $25^{\circ}\text{C}$ :

## 5. تطبيق 1:

### الأسئلة

- (1) نتوفر عند  $25^{\circ}\text{C}$  على محلول مائي ( $S_A$ ) له  $\text{pH} = 3,2$ . أوجد العلاقة بين  $[\text{HO}^-]$  و  $\text{pH}$  ثم أحسب تركيز أيونات الهيدروكسيد في هذا المحلول.
- (2) نتوفر عند  $25^{\circ}\text{C}$  على محلول مائي ( $S_B$ ) تركيز أيونات الهيدروكسيد في المحلول هو  $4,3 \cdot 10^{-4} \text{mol/L}$ . أوجد قيمة  $\text{pH}$  المحلول.

### الأجوبة

## II. الثابتة الحمضية لمزدوجة قاعدة / حمض:

### 1. تعريف:

نعبر عن تفاعل حمض المزدوجة  $\text{HA/A}^-$  مع الماء بالمعادلة التالية:

تسمى ثابتة التوازن الموافقة لمعادلة التفاعل بـ  $K_a$  -  
و يرمز لها بالرمز  $\text{p}K_a$ ، بحيث:

### ملحوظات:

## 2. العلاقة بين $\text{pH}$ و $\text{p}K_a$ لمزدوجة $\text{HA/A}^-$ :

### 3. الثابتة الحمضية لمزدوجتي الماء:

♦ بالنسبة للمزدوجة  $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$ :

♦ بالنسبة للمزدوجة  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}/\text{HO}^-_{(\text{aq})}$ :

### 4. ثابتة التوازن المقرونة بتفاعل حمض – قاعدة:

بحيث:  $\text{AH}_2/\text{A}^-_2$  ,  $\text{AH}_1/\text{A}^-_1$  : نعتبر التفاعل حمض – قاعدة في محلول مائي لكل مزدوجة من بين المزدوجتين:

♦ بالنسبة للمزدوجة (1):

♦ بالنسبة للمزدوجة (2):

### 5. تطبيق 2:

#### الأسئلة

- نمزج محلولاً مائياً لإيتانات الصوديوم  $(\text{Na}^+_{(\text{aq})} + \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})})$  و كلورور الأمونيوم  $(\text{NH}_4^+_{(\text{aq})} + \text{Cl}^-_{(\text{aq})})$
- 1) أكتب معادلة التفاعل بين  $\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$  و  $\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$ .
  - 2) أحسب ثابتة التوازن للتفاعل الحاصل.
- نعطي عند  $25^\circ\text{C}$ :  $\text{pK}_{\text{A}2}(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,75$  ;  $\text{pK}_{\text{A}1}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

## الأجوبة

### III. سلوك الأحماض و القواعد في محلول مائي.

#### 1. سلوك الأحماض في محلول مائي:

#### أ. نشاط تجريبي 2:

نقبل أنه عند  $25^{\circ}\text{C}$ ، محلولين مائيين  $S_1$  و  $S_2$  لحمضين  $AH_1$  و  $AH_2$  لهما نفس التركيز المولي:  $C=0,01\text{mol/L}$

♦  $AH_1$ : حمض الإيثانويك  $\text{CH}_3\text{COOH}$  –  $K_{A1} = 1,6 \cdot 10^{-5}$  –  $\text{pH}_1 = 3,4$   
♦  $AH_2$ : حمض البنزويك  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$  –  $K_{A2} = 6,3 \cdot 10^{-5}$  –  $\text{pH}_2 = 2,8$

(1) أنشئ الجدول الوصفي لتفاعل الحمض  $AH$  للمزدوجة  $AH/A^-$  مع الماء.

كميات المادة بالمول (mol)	معادلة التفاعل	
	التقدم	الحالة
	0	البدئية
	x	الوسطية
	$x_{\text{eq}}$	التوازن

(2) استنتج نسبة التقدم النهائي  $\tau$  بدلالة  $C$  و  $\text{pH}$  المحلول. ثم أحسب قيمتها بالنسبة للحمضين  $AH_1$  و  $AH_2$ .

(3) أحسب الثابتة  $\text{pK}_A$  لكل حمض.

(4) أوجد العلاقة بين نسبة التقدم النهائي  $\tau$  و الثابتة الحمضية  $K_A$ .

(5) ماذا تستنتج علما أن حمض البنزويك أقوى من حمض الإيثانويك؟

ب. خلاصة:2. سلوك القواعد في محلول مائي:أ. نشاط تجريبي 3:

نقبل أنه عند  $25^{\circ}\text{C}$ ، محلولين مائيين  $S_1$  و  $S_2$  لقاعدتين  $A_1^-$  و  $A_2^-$  لهما نفس التركيز المولي:  $C=0,01\text{mol/L}$

♦  $A_1^-$ : الأمونياك  $\text{NH}_3$  -  $K_{A1}= 6,3.10^{-10}$  -  $\text{pH}_1=10,6$   
 ♦  $A_2^-$ : ميثيل أمين  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  -  $K_{A2}= 2,0.10^{-11}$  -  $\text{pH}_2=11,4$

(1) أنشئ الجدول الوصفي لتفاعل القاعدة  $A^-$  للمزدوجة  $\text{AH}/A^-$  مع الماء.

كميات المادة بالمول (mol)	معادلة التفاعل	
	التقدم	الحالة
	0	البدئية
	x	الوسطية
	$x_{\text{éq}}$	التوازن

(2) استنتج نسبة التقدم النهائي  $\tau$  بدلالة  $C$  و  $\text{pH}$  المحلول و  $K_e$ . ثم أحسب قيمتها بالنسبة للحمضين  $A_1^-$  و  $A_2^-$ .

(3) أحسب الثابتة  $\text{pK}_A$  لكل حمض.

(4) أوجد العلاقة بين نسبة التقدم النهائي  $\tau$  و الثابتة الحمضية  $K_A$ .

(5) ماذا تستنتج علما أن ميثيل أمين أقوى من الأمونياك؟

ب. خلاصة:**IV. مجالات الهيمنة و مخطط توزيع الأنواع الحمضية و القاعدية في محلول مائي.**  
**1. مجالات هيمنة الأنواع الحمضية و القاعدية لمزدوجة A/B:**

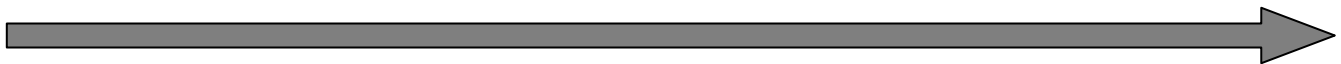
نعتبر النوعين الكيميائيين، الحمض  $AH_{(aq)}$  و قاعدته المرافقة  $A^{-}_{(aq)}$  في محلول مائي، حيث يحقق pH المحلول العلاقة التالية:  $pH = pK_A + \log\left(\frac{[A^{-}]_{\acute{e}q}}{[HA]_{\acute{e}q}}\right)$ .

◆ نقول أن الحمض يهيمن إذا كان  $[AH]_{\acute{e}q} > [A^{-}]_{\acute{e}q}$ :

◆ نقول أن القاعدة تهيمن إذا كان  $[AH]_{\acute{e}q} < [A^{-}]_{\acute{e}q}$ :

◆ نقول أن ليس هناك هيمنة إذا كان  $[AH]_{\acute{e}q} = [A^{-}]_{\acute{e}q}$ :

يمكن أن نلخص ما سبق في سلم pH المحاليل المائية المحصور بين 0.0 و 14.0 عند درجة الحرارة  $25^{\circ}C$ :

**مثال:**

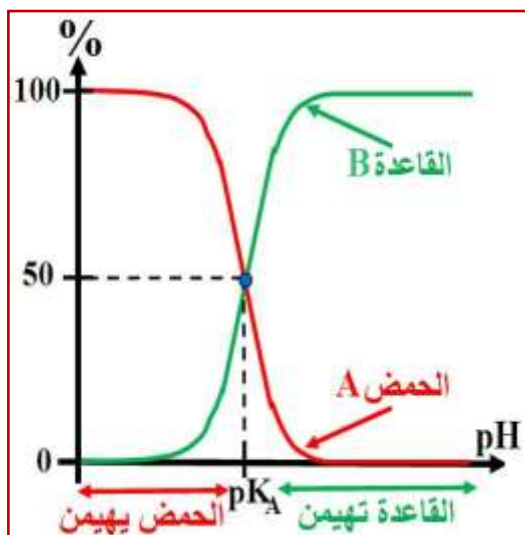
بالنسبة لحمض الإيثانويك  $pK_A = 4,8$ ، مجالات هيمنة كل من  $CH_3COOH$  و  $CH_3COO^{-}$  هي كالآتي:



نلاحظ أن:

- الحمض يهيمن لا يعني بالضرورة أن المحلول حمضي.
- بالنسبة لحمض الإيثانويك: في المجال  $[4,8 ; 7]$  المحلول حمضي بينما القاعدة تهيمن على الحمض.

## 2. مخطط توزيع الأنواع الحمضية و القاعدية لمزدوجة A/B:



**مخطط توزيع** الحمض و القاعدة المرافقة لمزدوجة A/B، هو المنحنيين الممثلين لتغيرات النسبتين المئويتين للشكلين الحمضي والقاعدي للمزدوجة بدلالة pH.

و يمكن حساب النسبة المئوية لكل شكل باستعمال العلاقتين التاليتين:

عند تقاطع منحيي مخطط التوزيع تكون كل من نسبة الحمض و نسبة القاعدة متساويتين بحيث  $p(A) = p(B) = 50\%$  أي أن تركيزيهما متساويين، و بالتالي فإن:  $pH = pK_A$ .

## 3. تطبيق على الكواشف الملونة الحمضية و القاعدية: أ. تعريف:

**الكاشف الملون** الحمضي - القاعدي هو عبارة عن مزدوجة قاعدة / الحمض، نرمز لها عامة بـ  $(HInd_{(aq)}/Ind^{-}_{(aq)})$ ، و تتميز باختلاف لوني الشكلين الحمضي و القاعدي في محلول مائي.

تكتب معادلة تفاعل  $HInd$  مع الماء كالتالي:  $HInd_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightleftharpoons Ind^{-}_{(aq)} + H_3O^{+}_{(aq)}$  أي أن:

$$pH = pK_{AInd} + \log \left( \frac{[Ind^{-}]_{\acute{e}q}}{[HInd]_{\acute{e}q}} \right)$$

### ب. النوع المهيمن - منطقة الانعطاف:

يرجع لون الكاشف الملون بالنوع المهيمن  $HInd$  أو  $Ind^{-}$  في المحلول، أي بقيمة pH، و هكذا يمكن أن نميز بين ثلاث حالات:

♦ يأخذ الكاشف لون شكله الحمضي إذا كان  $[HInd]_{\acute{e}q} > 10.[Ind^{-}]_{\acute{e}q}$  أي أن  $\frac{[Ind^{-}]_{\acute{e}q}}{[HInd]_{\acute{e}q}} < \frac{1}{10}$  أي

$$\log \left( \frac{[Ind^{-}]_{\acute{e}q}}{[HInd]_{\acute{e}q}} \right) < -1 \text{ أي أن } pH - pK_{AInd} < -1 \text{ ومنه: } pH < pK_{AInd} - 1$$

♦ يأخذ الكاشف لون شكله القاعدي إذا كان  $[Ind^{-}]_{\acute{e}q} > 10.[HInd]_{\acute{e}q}$  أي أن  $\frac{[Ind^{-}]_{\acute{e}q}}{[HInd]_{\acute{e}q}} > 10$  أي

$$\log \left( \frac{[Ind^{-}]_{\acute{e}q}}{[HInd]_{\acute{e}q}} \right) > 1 \text{ أي أن } pH - pK_{AInd} > 1 \text{ ومنه: } pH > pK_{AInd} + 1$$

♦ إذا كان  $pK_{AInd} - 1 < pH < pK_{AInd} + 1$  يسمى هذا المجال **بمنطقة الانعطاف للكاشف الملون**، تتميز هذه المنطقة بعدم هيمنة أي شكل في المحلول بمعنى أن  $[HInd]_{\acute{e}q} = [Ind^{-}]_{\acute{e}q}$ ، كما أن هذا الكاشف يأخذ لونية حساسة وسيطة بين لوني الشكل الحمضي و الشكل القاعدي.

### ج. بعض الكواشف الملونة و مجالات انعطافهم:

الكاشف الملون	اللون	مجال الانعطاف	اللون
الهيليانتين	وردي	3.1 - 4.4	أصفر
أزرق البروموتيمول	أصفر	6 - 7.5	أزرق
أحمر الكريزول	أصفر	7.3 - 8.6	أحمر
فينول الفثالين	لا لون له	8.3 - 10	وردي
أصفر الأليزايين	أصفر	10.3 - 12	بنفسجي



## V. المعايرة الحمضية – القاعدية.

### 1. تعريف:

معايرة الحمضية – القاعدية هي تحديد تركيز الحمض أو القاعدة في محلول، و ذلك عن طريق إجراء تفاعل حمض – قاعدة. يسمى هذا التفاعل بتفاعل المعايرة. باعتبار أن المحلول المعاير هو B و المحلول المعاير هو A، فإن



من مميزات تفاعل المعايرة أنه:

- ◆ **تفاعل كلي:** يتوقف باختفاء كلي لأحد المتفاعلين على الأقل، أي أن  $\tau=1$ .
- ◆ **تفاعل سريع:** يتوقف تطوره بعد مدة زمنية قصيرة من بداية التفاعل.
- ◆ **تفاعل انتقائي:** يتفاعل النوع المعاير مع النوع المعاير فقط.

### 2. التكافؤ الحمضي – القاعدي:

يحصل التكافؤ عند مزج النوعين المعاير و المعاير بنسب موافقة للمعاملات التناسبية لمعادلة تفاعل المعايرة. أما في حالة معاملات تناسبية مساوية و عند التكافؤ نجد أن:  $n_i(A) = n_E(B)$  أي أن  $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{B,E}$  مع  $V_{B,E}$  حجم المحلول المعاير المضاف عند التكافؤ.

و تتم معلمة تكافؤ المعايرة بتغير مفاجئ لمقدار فيزيائي قابل للملاحظة أو القياس، منها مثلا: قياس الموصلية، قياس pH المحلول، لون الكاشف الملون في المحلول (المعايرة الملوانية)...

### 3. المعايرة بقياس pH:

لمعايرة حمض A بقاعدة B بقياس pH (أو قاعدة B بحمض A)، نتبع الخطوات التالية:

- ◆ نعين بواسطة ماصة حجما  $V_A$  من المحلول المعاير ذي التركيز  $C_A$  مجهول و نصبه في كأس. نضيف إلى محتوى الكأس قليلا من الماء المقطر و نغمر فيه مجس جهاز pH – متر، ثم نشغل المحرك المغناطيسي لجعل الخليط متجانسا.
- ◆ نملا سحاحة مدرجة بالمحلول المعاير ذي التركيز  $C_B$  معروف.
- ◆ نصب تدريجيا بواسطة السحاحة المحلول المعاير ونقيس pH الخليط عند كل إضافة.
- ◆ ندون في جدول، الحجم المضاف  $V_B$  من المحلول المعاير و pH الخليط عند كل إضافة، ثم نخط المنحنى  $pH=f(V_B)$ .



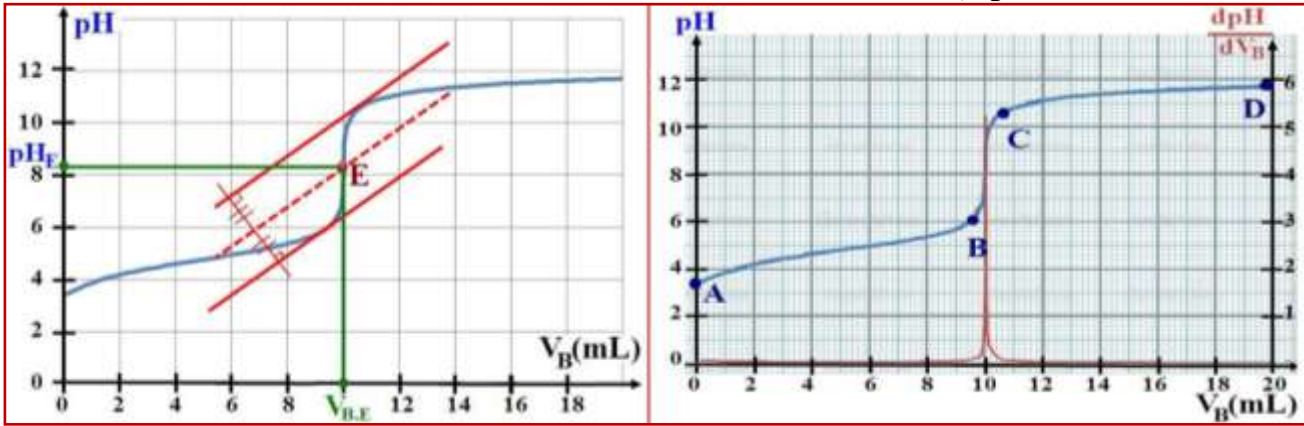
### 4. معايرة حمض بقاعدة: (معايرة محلول حمض الإيثانويك بمحلول هيدروكسيد الصوديوم)

نصب في كأس حجما  $V_A=20\text{mL}$  من محلول حمض الإيثانويك  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  تركيزه  $C_A$ . نضيف إليه تدريجيا بواسطة سحاحة أحجاما مختلفة  $V_B$  من محلول هيدروكسيد الصوديوم  $(\text{Na}^+ + \text{HO}^-)$  تركيزه  $C_B=0,02\text{mol/L}$  ونقيس بواسطة pH – متر pH الخليط بعد كل إضافة، ثم ندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي:

20	18	16	14	12	11	10,6	10,4	10,2	10	9,8	9,6	9,4	9	8	6	4	2	0	$V_B(\text{mL})$
11,7	11,6	11,5	11,3	11,1	10,8	10,6	10,4	10,1	8,3	6,2	6	5,7	5,4	5	4,8	4,6	4,2	3,4	pH

(1) أكتب معادلة تفاعل المعايرة.

(2) مثل المنحنى  $pH = f(V_B)$  ثم حله.



(3) حدد إحداثيات نقطة التكافؤ E.

(4) أحسب التركيز  $C_A$ .

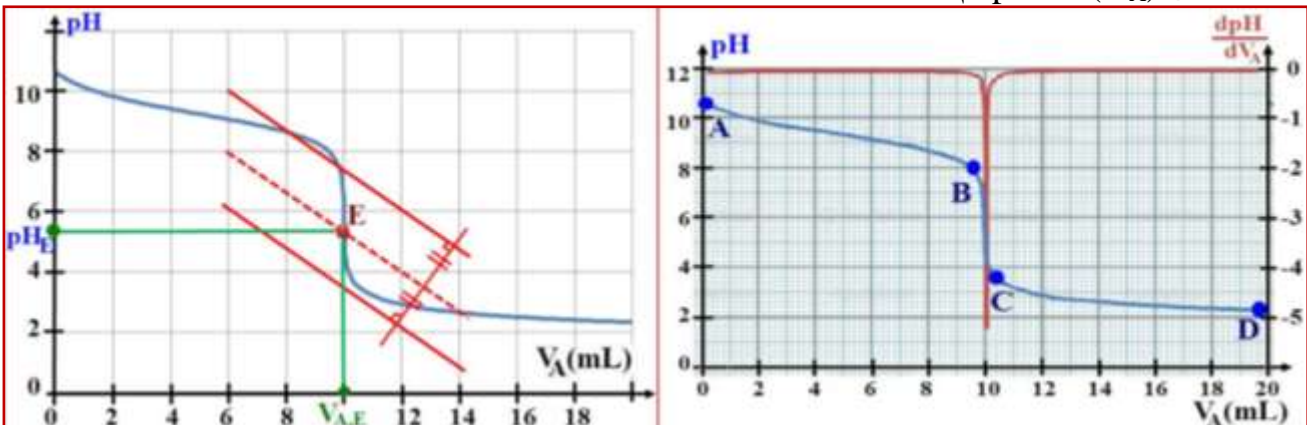
### 5. معايرة قاعدة بحمض: (معايرة محلول الأمونياك $NH_3$ بمحلول حمض الكلوريدريك)

نصب في كأس حجما  $V_B=20\text{mL}$  من محلول الأمونياك  $NH_3$  تركيزه  $C_B$ . نضيف إليه تدريجيا بواسطة سحاحة أحجاما مختلفة  $V_A$  من محلول حمض الكلوريدريك  $(H_3O^+ + Cl^-)$  تركيزه  $C_A=0,02\text{mol/L}$  و نقيس بواسطة pH - متر pH الخليط بعد كل إضافة، ثم ندون النتائج المحصل عليها في الجدول التالي:

$V_A(\text{mL})$	20	18	16	14	12	11	10,6	10,4	10,2	10	9,8	9,6	9,4	9	8	6	4	2	0	$V_A(\text{mL})$
pH	2,3	2,4	2,5	2,6	2,9	3,2	3,4	3,8	3,9	5,75	7,6	7,7	8,1	8,35	8,7	9,1	9,5	9,9	10,6	pH

(1) أكتب معادلة تفاعل المعايرة.

(2) مثل المنحنى  $pH = f(V_A)$  ثم حله.



(3) حدد إحداثيات نقطة التكافؤ  $E$ .

(4) أحسب التركيز  $C_B$ .

### 6. استعمال الكاشف الملون لتحديد نقطة التكافؤ:

يمكن تحديد حجم التكافؤ باستعمال كاشف ملون مناسب بدل الـ pH - متر، تسمى هذه الطريقة بالمعايرة الملوانية. أما الكاشف الملون الملائم للمعايرة الحمضية - القاعدية، هو ذلك الذي مجال انعطافه يضم pH نقطة التكافؤ أي  $pH_E$ .

